

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **03-247608**

(43)Date of publication of application : **05.11.1991**

(51)Int.Cl. **C08F214/22**  
**C08F 2/40**

(21)Application number : **02-042593**

(71)Applicant : **ASAHI CHEM IND CO LTD**

(22)Date of filing : **26.02.1990**

(72)Inventor : **HAYASHI KENICHI**  
**HASHIMURA KENZO**

## (54) PRODUCTION OF PEROXIDE-CURABLE FLUORINE-CONTAINING ELASTOMER

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain in high efficiency the title polymer capable of giving cured products of excellent compression set characteristics by suspension polymerization, under specified conditions, of vinylidene fluoride and a fluorine-contg. olefin in an aqueous medium in the presence of an iodine compound chain transfer agent and oil-soluble catalyst.

**CONSTITUTION:** (A) vinylidene fluoride, (B) a copolymerizable fluorine-contg. olefin (pref. perfluoromethylperfluorovinyl ether), (C) an iodine compound of formula RIX (R is 1-3C hydrocarbon; x is 1 or 2) as chain transfer agent (pref. diode methane), (D) an oil-soluble polymerization catalyst (pref. diisopropyl peroxydicarbonate), and, if needed, (E) a halogen-contg. solvent at an amount less than ten times the total amount of the components C and D, are dispersed in an aqueous medium containing a suspension stabilizer (pref. methyl cellulose) followed by carrying out suspension polymerization at 50-70°C under a pressure of 15-30kg/cm<sup>2</sup>G, thus accomplishing the objective copolymerization between the components A and B.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-247608

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

C 08 F 214/22  
2/40

識別記号

MKM  
MCL

庁内整理番号

7602-4 J  
8215-4 J

⑭ 公開 平成3年(1991)11月5日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 パーオキシド加硫可能な含フッ素エラストマーの製造方法

⑯ 特 願 平2-42593

⑰ 出 願 平2(1990)2月26日

⑱ 発 明 者 林 憲 一 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内  
⑲ 発 明 者 橋 村 健 三 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内  
⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号  
㉑ 代 理 人 弁理士 阿 形 明 外2名

明 細 書

能な含フッ素エラストマーの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

1. 発明の名称 パーオキシド加硫可能な含フッ素  
エラストマーの製造方法

産業上の利用分野

2. 特許請求の範囲

1 連鎖移動剤として、一般式



(式中のRは炭素数1~3の炭化水素基、xは1  
又は2である)

で表わされるヨウ素化合物を用い、ビニリデンフ  
ルオリドと、これと共重合可能な少なくとも1種  
の含フッ素オレフィンとを共重合させてパーオキ  
シド加硫可能な含フッ素エラストマーを製造する  
に当り、懸濁安定剤を含む水性媒体中に、前記の  
モノマーとヨウ素化合物、油溶性重合触媒及び場  
合により用いられる、該ヨウ素化合物と油溶性重  
合触媒との合計重量に対して10倍未満の量のハ  
ロゲン含有溶剤を分散させ、50~70℃の温度  
において、15~30 kg/cm<sup>2</sup>・Gの圧力下に懸濁  
重合を行うことを特徴とするパーオキシド加硫可

本発明はパーオキシド加硫可能な含フッ素エラ  
ストマーの製造方法の改良に関するものである。  
さらに詳しくいえば、本発明は、分子中に架橋点  
となる結合ヨウ素原子を有することでパーオキシ  
ド加硫が可能であり、かつ加硫特性及び加硫物性  
に優れた含フッ素エラストマーを、懸濁重合によ  
り効率よく製造する方法に関するものである。  
従来の技術

従来含フッ素エラストマーは、耐熱性、耐溶剤  
性、耐薬品性などに優れていることから特に苛酷  
な条件下で使用されるO-リング、オイルシール、  
パッキン、ガスケットなどのシール材やダイヤフ  
ラム、ホースライニング、コーティング剤、接着  
剤などに使用されている。

また、含フッ素エラストマーは、種々の加硫方  
法、例えばポリアミン加硫、ポリオール加硫、パ  
ーオキシド加硫などが知られており、用途に応じ

て最適な加硫法が選定されている。なかでも有機過酸化物を使用するパーオキシド加硫法によると耐スチーム性、耐酸、耐アルカリ性、耐アミン性などに優れたものが得られることが知られている。この場合の含フッ素エラストマーとしてはヨウ素又は臭素を架橋点として結合させているものを用いられ、これまで一般式  $Rf \cdot 1x$  (ただし、 $Rf$  はフルオロ炭化水素基又はクロロフルオロ炭化水素基である) で表わされるヨウ素化合物を用いる方法(特開昭53-125491号公報)、一般式  $R \cdot 1x$  (ただし、 $R$  は炭素数1~3の炭化水素基である) で表わされるヨウ素化合物を用いる方法(特開昭60-221409号公報)、臭素又はヨウ素を結合する芳香族化合物を用いる方法(特開昭62-232407号公報)、ヨウ素又は臭素含有過酸化物を用いる方法(特開昭63-23907号公報)、臭素を含有するパーオキシド加硫可能な含フッ素重合体(特公昭53-4115号公報)、一般式  $R \cdot Brx$  (ただし、 $R$  は飽和脂肪族炭化水素基である) で表わされる臭素化合物を用いる方法(特開昭59-20310号公報)などが提案されている。

このような含フッ素エラストマーの重合方法としては、通常乳化重合法が用いられており、懸濁重合法を用いているケースはこれまで極めて少ない。この懸濁重合法は乳化重合法において必須である塩析工程が不要であるため、プロセスが簡単となる上、得られる含フッ素エラストマー中に塩析剤が混入することがないなどのメリットがあり、工業的に有利なプロセスである。

本発明者らは、このような懸濁重合法によるパーオキシド加硫可能な含フッ素エラストマーの製造方法について研究を重ね、先に有効な方法を見出したが(特開平1-31952号公報)、得られる含フッ素エラストマーの加硫物性、特にシール材に用いる場合の圧縮永久歪特性については必ずしも満足しうるものではなかった。本発明が解決しようとする課題

本発明は、このような事情のもとで、含フッ素エラストマーが本来有する良好な耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性を十分に維持し、加工性に優れ、かつ物性の中でも特に圧縮永久歪特性に優れた加硫

ごのようにパーオキシド加硫可能な含フッ素エラストマーには、架橋点として臭素タイプ、ヨウ素タイプがあり、いずれも実用化されている。これらの中で架橋点となる炭素-臭素結合は、炭素-ヨウ素結合に比べて結合エネルギーが大きいので、パーオキシド加硫速度が遅く、加硫度も小さい上、機械物性の中でも伸びが比較的小さく、圧縮永久歪が大きいなどの欠点を有している。

一方、ヨウ素化合物を連鎖移動剤に用いて得られたヨウ素を結合して成る含フッ素エラストマー(特開昭53-125491号公報、特開昭60-221409号公報など)は、ポリマー末端に主としてヨウ素を結合しており、末端部分が主に加硫反応に寄与するため、パーオキシド加硫速度が速く、加硫度も大きい上、伸びが比較的大きく、かつ圧縮永久歪の小さい優れた加硫物が得られる。

連鎖移動剤として用いるヨウ素化合物としては、毒性及び経済性の点から  $R \cdot 1x$  を用いる方が優れていることが知られている(特開昭60-221409号公報)。

物を与えるパーオキシド加硫可能な含フッ素エラストマーを、懸濁重合によって効率よく製造する方法を提供することを目的としてなされたものである。

課題を解決するための手段

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、水性媒体中において、連鎖移動剤である有機ヨウ素化合物、油溶性重合触媒及び場合により用いられる極少量のハロゲン含有溶剤から成る油滴を重合の場とし、これに含フッ素モノマーを溶存させて、比較的高温、高圧力下に懸濁重合させることにより、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、連鎖移動剤として、一般式



(式中の  $R$  は炭素数1~3の炭化水素基、 $x$  は1又は2である)

で表わされるヨウ素化合物を用い、ビニリデンフ

ルオリドと、これと共重合可能な少なくとも1種の含フッ素オレフィンとを共重合させてパーオキシド加硫可能な含フッ素エラストマーを製造するに当り、懸濁安定剤を含む水性媒体中に、前記のモノマーとヨウ素化合物、油性重合触媒及び場合により用いられる、該ヨウ素化合物と油性重合触媒との合計重量に対して10倍未満の量のハロゲン含有溶剤を分散させ、50～70℃の温度において、15～30 kg/cm<sup>2</sup>・Gの圧力下に懸濁重合を行うことを特徴とするパーオキシド加硫可能な含フッ素エラストマーの製造方法を提供するものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明方法においては、含フッ素エラストマーの分子中に、架橋点となる結合ヨウ素原子を導入するために、一般式R・1xで表わされるヨウ素化合物が連鎖移動剤として用いられる。

この一般式においてRは炭素数3以下の炭化水素基であること及びxは2以下であることが必要であり炭素数が4以上の炭化水素基を有するもの

が進行して、ポリマー末端にヨウ素が導入されるものと考えられる。

このヨウ素化合物は、水性媒体に対して、通常0.005～5重量%、好ましくは0.05～3重量%の割合で用いられる。

本発明方法において用いられるビニリデンフルオリドと共重合可能な含フッ素オレフィンとしては、例えばヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン、パーフルオロアルキルパーフルオロビニルエーテルなどが好ましく用いられる。パーフルオロアルキルパーフルオロビニルエーテルとしては、例えばパーフルオロメチルパーフルオロビニルエーテル、パーフルオロエチルパーフルオロビニルエーテル、パーフルオロプロピルパーフルオロビニルエーテルなどが好適である。

本発明の最も有用な実施形態において得られるビニリデンフルオリド(以下VdFと略記する)単位とヘキサフルオロプロピレン(以下HFPと略記する)単位から成る二元系含フッ素エラストマー及びVdF単位とHFP単位とテトラフルオロエチレン(以

では含フッ素エラストマーの分子量が十分に大きくなり、またxが3のものでは生成した含フッ素エラストマーは三次元構造となって加工性が劣化する。このようなヨウ素化合物としては、重合条件下に分解したり、効果を失わないものの中から選ばれ、例えばモノヨードメタン、ジヨードメタン、1-ヨードエタン、1,2-ジヨードエタン、1-ヨード-n-プロパン、ヨウ化イソプロピル、1,3-ジヨード-n-プロパンなどが挙げられる。これらの中でジヨードメタンが重合反応性、加硫反応性、入手の容易さなどからもっとも好ましく用いられる。

前記のヨウ素化合物は、容易に製造することができて極めて安価であり、かつ毒性も低いので、工業的に有利に使用することができる。

前記一般式R・1xで表わされるヨウ素化合物の存在下に、ビニリデンフルオリドとこれと共重合可能な含フッ素オレフィンとを共重合させる場合、該R・1x分子中の炭素-ヨウ素結合がラジカルに対して活性なため、通常のテロメリゼーション反応

下TFEと略記する)単位から成る三元系含フッ素エラストマーにおいては、該VdF単位とHFP単位との割合は、通常重量比40:60ないし80:20の範囲で選ばれるが、好ましい割合は二元系含フッ素エラストマーにおいては、重量比55:45ないし75:25の範囲で選ばれ、三元系含フッ素エラストマーにおいては45:55ないし70:30の範囲で選ばれる。また、前記三元系含フッ素エラストマーはTFE単位の含有量が35重量%以下、好ましくは5～25重量%の範囲にあるものが好適である。

さらに、パーフルオロアルキルパーフルオロビニルエーテル系含フッ素エラストマーとしては、例えばVdF単位10～85mol%、TFE単位3～80mol%及びパーフルオロアルキルパーフルオロビニルエーテル単位2～50mol%から成るものが有用である。

このような割合で単量体単位を含むものは、含フッ素エラストマーとして良好なゴム状弾性を示し、それぞれの単量体単位の割合が前記範囲を逸

脱するものは、熱可塑性樹脂としての性質を有するようになるので好ましくない。

本発明方法においては、まず懸濁安定剤を含む水性媒体中に、機械的にかきまぜながら、前記ヨウ素化合物及び場合により用いられる少量のハロゲン含有溶剤を加え、これに所定組成の混合モノマー(仕込みモノマー)を加圧溶存させ、液温を50～70℃、好ましくは50～60℃に保存しながら、これに油溶性重合触媒を単独で、又は少量のハロゲン含有溶剤に溶解させ添加して懸濁重合を行う。重合温度が50℃未満では重合速度が遅い傾向があるし、70℃を超えると重合中にポリマーの懸濁粒子が結着化しブロッキングしやすくなり良好な懸濁状態を保持できず好ましくない。本発明においては、重合圧力を15～30kg/cm<sup>2</sup>・Gの範囲に調整して重合する。この場合、設定する重合圧力となるように仕込みモノマー量を調整し、重合開始後は、重合圧力が一定になるように新たな組成の混合モノマー(追加モノマー)を添加して重合を進行させる。

油溶性触媒との合計重量に対して、10倍以上になるとポリマー末端に結合するヨウ素の割合が低くなり、その結果パーオキシド加硫反応性が低下し、加硫物の圧縮永久歪が悪くなる。

前記ハロゲン含有溶剤は、目的以外の反応を抑制する点から、その使用量が少ないほどよく、全く使用しなくてもよいが、重合の場の提供と触媒の希釈剤としての役割から、該ヨウ素化合物と油溶性触媒との合計重量とほぼ同量使用するのが有利である。

また、該ヨウ素化合物と油溶性重合触媒との使用割合については、該ヨウ素化合物をテロゲンとするテロメリゼーション反応を主反応とし、他の副反応を抑えるため、ヨウ素化合物に対する油溶性触媒の使用量を、モル比で0.5以下に抑えるのが望ましい。

本発明は、懸濁重合によりテロメリゼーション反応を有効に進める方法を見出しなされたものである。特に、これまで含フッ素オレフィンの重合触媒として不活性であると考えられていた1,1,2-

この重合圧力が15kg/cm<sup>2</sup>・G未満では重合速度が遅い傾向があるし、また、30kg/cm<sup>2</sup>・Gを超えても重合速度はあまり変わらないので、30kg/cm<sup>2</sup>・Gより高い圧力で重合を行う必要はない。

本発明方法においては、油溶性触媒は単独で用いてもよいし、ハロゲン含有溶剤に溶解させて用いてもよい。この場合、重合系内に存在するハロゲン含有溶剤の量は、連鎖移動剤として用いられる前記ヨウ素化合物と該油溶性触媒との合計重量に対して10倍未満であることが必要である。

本発明方法においては、連鎖移動剤として、一般式R・1x(ただし、R及びxは前記と同じ意味をもつ)で表わされるヨウ素化合物を用い、いわゆるテロメリゼーション反応を行って、ポリマー末端にヨウ素を結合させるため、該ヨウ素化合物以外の連鎖移動する物質が存在すると、ヨウ素以外の末端基も形成される。本発明では、ハロゲン含有溶剤として、連鎖移動しにくいものが好ましく用いられるが、それでも連鎖移動が全く起こらないわけではないので、その量が該ヨウ素化合物と

トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタンが含フッ素エラストマーの重合に対して完全に不活性ではなく、一部連鎖移動反応が超えるという知見に基づくものであり、従来の考え方では予想することのできないものといえる。

前記油溶性重合触媒としては、通常有機パーオキシド化合物、例えばジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネートなどのジアルキルパーオキシジカーボネート類、i-ブチルパーオキシイソブチレート、i-ブチルパーオキシビバレートなどのパーオキシエステル類、ジプロピルパーオキシドなどのジアシルパーオキシド類、ジ(パーフルオロプロピオンル)パーオキシド、ジ(パーフルオロブチル)パーオキシド、ジ(トリクロロオクタフルオロヘキサノイル)パーオキシドなどのジ(パーフルオロ(又はクロロフルオロ)アシル)パーオキシド類などの中から適宜選ばれるが、これらの中で、一般式



(式中の $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は、それぞれ炭素数1~10のアルキル基であり、それらは同一であってもよいし、たがいに異なってもよい)

で表わされるジアルキルパーオキシジカーボネートが好適である。このようなジアルキルパーオキシジカーボネートとしては、例えばジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネート、ジ-sec-アミルパーオキシジカーボネート、ジ-sec-ヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ-n-ブチルパーオキシジカーボネートなどが挙げられるが、これらの中で特にジイソプロピルパーオキシジカーボネートが好ましい。

これらの油溶性重合触媒は、1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよく、その使用量は、水性媒体に対して、通常0.001~5重

量では、 $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$ 、 $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_3$ などのエタン系、 $\text{CH}_3\text{CF}_3\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CFC}_2\text{F}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CFC}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CFC}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CFC}_2\text{F}_3$ などのプロパン系のものを挙げることができるが、取り扱いの簡便さ、入手の容易さなどの点から $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$ が好適である。前記ハロゲン含有溶剤はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

本発明方法において用いられる懸濁安定剤としては、例えばメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ペントナイト、タルク、けいそう土などが挙げられるが、これらの中でメチルセルロースが好適である。

これらの懸濁安定剤は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよく、その使用量は、通常水性媒体に対して0.001~3重量%、好ましくは0.01~1重量%の範囲で選ばれる。

本発明における重合時間については特に制限はないが、通常3~50時間程度である。生成する含フッ素ポリマーの量は、ほぼ追添モノマー量に

量%、好ましくは0.01~3重量%の範囲で選ばれる。

本発明方法において場合により用いられるハロゲン含有溶剤としては、重合反応に比較的不活性なもの、例えば1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン、1,2-ジクロロ-1,1,2,2-テトラフルオロエタン、オクタデカフルオロオクタン、ヘキサフルオロエタン、オクタフルオロプロパンあるいは先に本発明者らが提案した一般式



(式中の $\text{R}^3$ は少なくともフッ素原子1個を含むパーハロメチル基又はパーハロエチル基である)で表わされる化合物などが挙げられる。

前記一般式(2)で表わされる化合物は水素原子を含むので、オゾン破壊係数は小さくて、環境破壊をもたらすことが少なく、その使用に問題がない上、フルオロオレフィンに対する連鎖移動性が小さいので、重合速度及び得られるポリマーの分子量を十分に挙げることができる。

前記一般式(2)で表わされる化合物の具体例と

等しく、含フッ素ポリマーの組成とほぼ追添モノマー組成と同じになるように仕込み組成を決定する。

仕込みモノマー組成及び追添モノマー組成はガスクロマトグラフ(G.C.)により、含フッ素ポリマー中のモノマー単位の組成は該ポリマーをアセトンに溶解後 $^{19}\text{F}$  NMRによって測定することができる。

本発明の含フッ素エラストマーは、ポリアミン化合物、ポリオール化合物などでも加硫可能であるが、有機過酸化物を用いるパーオキシド加硫した場合、本発明の含フッ素エラストマーの改善された性能が著しく発揮される。

次に、パーオキシド加硫法について説明すると、まず、含フッ素エラストマーに多官能性不飽和化合物、有機過酸化物及び必要に応じて用いられる充てん剤や架橋助剤として作用する金属酸化物又は金属水酸化物などを配合混練りしたのち、加熱して加硫処理を行う。該多官能性不飽和化合物としては、例えば、トリアリルシアヌレート、トリ

アリルイソシアヌレート、トリス(ジアリルアミン)-s-トリアジンなどが有用であり、特にトリアリルイソシアヌレートが好ましく用いられる。

これらの多官能性不飽和化合物の使用量は、エラストマー100重量部当り、通常0.1~10重量部、好ましくは1~6重量部の範囲で選ばれる。

有機過酸化物としては、熱によって容易にパーオキシラジカルを発生するものが好ましく、例えば、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(t-ブチルパーオキシ)ヘキサンなどのジアルキルパーオキシドが好適である。

架橋助剤としての金属酸化物や水酸化物としては、例えばカルシウム、マグネシウム、鉛、亜鉛などの酸化物や水酸化物が有効である。これらの架橋助剤は、目的によって特に用いなくてもよい。充てん剤としては、例えばカーボンブラック、シリカ、クレイ、タルクなどが必要に応じ適宜用いられる。

前記の含フッ素エラストマー、多官能性不飽和

化合物、有機過酸化物及び必要に応じて用いられる充てん剤や架橋剤などの混合物は、ロールやバンバリーミキサーなどで混練り後、金型に入れ加圧して一次加硫し次いで二次加硫する。一般に一次加硫の条件は、温度100~200℃、加硫時間5分~30分、圧力20~300kg/cm<sup>2</sup>・Gの範囲から選ばれ、二次加硫の条件は、通常温度100~200℃、加硫時間0~20時間の範囲から選ばれる。

#### 発明の効果

本発明方法によると、分子中に架橋点となる結合ヨウ素原子を有するパーオキシド加硫可能な含フッ素エラストマーを効率よく製造することができる。また、本発明方法で得られる含フッ素エラストマーは、ロール混練時の加工性に優れる上、パーオキシド加硫することで、良好な耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性と優れた圧縮永久歪特性と併わせもつ加硫物を与えることができ、例えば厳しい条件下で使用されるガスケット、O-リング、オイルシールなどのシール材やダイヤフラム、ホース、保護コーティングなどに好適に用いられる。

ルメンツ社製)

炭素繊維:テトラヒドロフラン

濃度:0.1重量%

温度:35℃

分子量検査線用標準ポリマー:

単分散ポリスチレン各種(東洋曹達(株)製) [ $M_w/M_n \sim 1.2(\max)$ ]

(ハ) ムーニー粘度

JIS K-6300に準じて、次の条件で測定した。

ムーニー粘度測定条件

試験片:厚み7~8mm、約4cm×4cm角の板状で、中心に約10mmの穴をあけたもの1個を含む2個を1組とし(1組の重量35~40g)、試験片とする。

測定装置:上品製作所製VR-103ST、L形ローターを使用

測定方法:試験片と接する金属面との間にセロハンをはさんで、試験片を装置に取付け、温度121℃、予熱時間1分、ローターの作動時間10分の条件で測定する。

#### 実施例

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、含フッ素エラストマーの物性及び分子量、加硫ゴムの物性、加硫特性は次の方法に従って求めた。

(1) 含フッ素エラストマーの物性及び分子量

(イ) 極限粘度数〔 $\eta$ 〕

0.1g/100ml濃度のメチルエチルケトン溶液を、毛細管粘度計を用いて、35℃で測定した。

(ロ) 分子量 $M_w$ 、 $M_n$ 及び分子量分布 $M_w/M_n$ は、次の条件で測定し、求めた。

分子量分布測定条件

液体クロマトグラフ:

LC-3A型〔島津製作所(株)製〕

カラム:KF-80N(2本)+KF-800P(プレカラム)〔昭和電気(株)製〕

検出器:ERC-7510S〔エルマ光学(株)製〕

インテグレーター:7000A(システムインスツ

## (ニ) ヨウ素含有量

エラストマーをアセトンに溶解して、濃度約 20 重量%の溶液を調製し、蛍光 X 線法により求めた。

## (2) 加硫ゴムの物性

## (イ) 引張特性

以下に示すパーオキシド加硫標準条件で、厚さ 2 mm の加硫シートを作成し、これから 3 号ダンベル型試験片を打抜き、JIS K-6301 に準じて引張試験機〔東洋精機(株)製〕を用い、引張速度 50 cm/分 で測定した。

パーオキシド加硫標準条件

含フッ素エラストマー:100重量部

メディウムサーマルカーボン:30重量部

トリアリルイソシアヌレート:4重量部

パーヘキサ2.5B-40:3.75重量部

(日本油脂(株)製)

混練方法:ロール

一次熱プレス加硫:160℃×10分間

二次オープン加硫:180℃×4時間

レオメータ、振幅角3度、振幅数6 cps

ディスク:BL型

測定方法:試験片と接する金属面との間にセロハンをはさんで、試験片を装置に取付け、測定温度160℃、予熱なしの条件で測定する。

## 実施例1

電磁誘導式かきまぜ機を備えた内容積約150のオートクレーブを窒素ガスで十分に掃気し、減圧・窒素充てんを3回繰り返して窒素置換したのち、減圧状態で脱酸素した純水5.440g及び懸濁安定剤としてのメチルセルロース(粘度50 cp)5.4g、ジヨードメタン27.7gを仕込み、600rpmでかきまぜながら、温度50℃に保った。次いでVdF366g、HFPI.740g、及びTFE146gから成る混合モノマーを仕込みモノマーとして仕込んだ。50℃で、オートクレーブ内圧は24 kg/cm<sup>2</sup>・Gに達した。

次に、触媒として、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート4.3gを1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン(以下、フロン113という)86g

## (ロ) 圧縮永久歪

前記加硫標準条件でパーオキシド加硫したP-24型O-リングを用い、JIS K-6301に準じて25%加圧圧縮下、温度200℃に72時間保持したのちに30分間室温に法令後、厚み計(京都高分子計機製)を用いて測定した。

## (3) 加硫特性

ASTM D2084-87に準じ、オシレーティング・ディスク・レオメータ(ODR)により、以下のようにして加硫特性、すなわち最低粘度、加硫度、誘導期間及び適性加硫時間を求めた。

加硫特性測定条件

試験片:

パーオキシド加硫標準条件により混練りした配合ゴム生地を厚さ6±mmで分出しを行う。一辺が30~35mmの板状で、中心に直径約8mmの穴をあけたもの1個を含む2個を1組とし(1組の重量25~30g)、試験片とする。

試験装置:

東洋精機製作所製オシレーティング・ディスク・

に溶解した溶液を仕込み、重合を開始させた。重合により圧力が23.5 kg/cm<sup>2</sup>・Gまで低下したら、VdF47.6重量%とHFP31.6重量%とTFE20.8重量%とから成る混合モノマーを追加モノマーとして追加し、再び圧力を24 kg/cm<sup>2</sup>・Gに戻した。このような操作を繰り返し、12.5時間重合反応を行った。重合反応終了後、残存する混合モノマーを掃気して得られた懸濁液を遠心分離器で脱水し、さらに十分水洗したのち、100℃で真空乾燥して、約5,200gのエラストマーを得た。得られた含フッ素エラストマーを<sup>19</sup>FNMRにより分析したところ、VdF単位47.5重量%、HFP単位31.4重量%、TFE単位21.1重量%であり、フッ素含量は、68.1重量%であった。

また(η)は、50 ml/g、 $\bar{M}_w$ は $3.3 \times 10^4$ 、 $\bar{M}_n$ は2.3、ヨウ素含量は0.51%、ムーニー粘度ML<sub>1+10</sub>121℃=5であった。

前記含フッ素エラストマーを標準条件によりパーオキシド加硫したところ、加工性に優れ、かつ優れた物性を示す加硫物が得られた。加硫特性及



び加硫ゴム物性を第2表に示す。

実施例2～5、比較例1～4

第1表に示す重合条件で重合を行った以外は、  
実施例1と同様に実施した。得られたエラストマ  
ーのポリマー特性、加硫特性、加硫ゴム物性を第  
2表に示す。

第 1 表

番 号	重 合 条 件												結 果 エラストマー 重 量
	仕 込 み モノマー重量 VdF HFP TFE (g)	通 過 モノマー組成 VdF HFP TFE(重量%)	重合温度 (℃)	重合 圧 力 (kg/cm <sup>2</sup> ・C)	仕 込 み 純 水 量 (g)	初期仕込み ハロゲン 含有溶剤 C <sub>1</sub> (g)	触 媒 溶 液		重合時間 (hr)	重 量 比 $\frac{C_1+C_2}{A+B}$			
							IPP *1) 含 有 溶 剤 B (g)	ハ ロ ゲ ン 含 有 溶 剤 C <sub>2</sub> (g)					
実 施 例	1	366 1,740 148	47.6 31.6 20.8	50	24.0 5 23.5	5,440	0	4.3	フロン113 86	27.7	12.5	2.7	5,200
	2	330 1,680 137	47.6 31.6 20.8	50	24.0 5 23.5	5,440	0	4.3	0	27.7	17.0	0	5,100
	3	202 994 77	47.7 31.4 20.9	50	20.0 5 19.5	5,440	0	4.3	フロン141b *2) 86	27.7	21.5	2.7	3,900
	4	340 1,730 141	47.5 31.4 21.1	50	22.0 5 21.5	5,440	205	4.3	フロン113 86	27.7	13.0	9.1	4,900
	5	313 1,224 101	47.7 31.4 20.9	50	24.0 5 23.5	5,440	0	4.3	フロン114 84	27.7	15.2	2.6	8,000
比 較 例	1	350 1,730 141	47.6 31.3 21.1	50	21.0 5 20.5	5,440	308	4.3	フロン113 86	27.7	12.5	12.3	4,700
	2	382 1,800 147	47.5 31.4 21.1	50	19.0 5 18.5	5,440	614	4.3	フロン113 86	27.7	11.5	21.9	3,000
	3	268 1,160 90	47.6 31.4 21.0	50	15.0 5 14.5	5,440	1,075	4.3	フロン113 77	27.7	22.5	36.0	5,300
	4	177 853 48	47.6 31.6 20.8	50	15.0 5 14.5	5,440	540	2.2	42	13.9	44	36.1	5,600

注 \*1) IPP: ジイソプロピルパーオキシジカーボネート

\*2) フロン141b: 1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン

第 2 表

含フッ素 エラスト マー	ポ リ マ ー 特 性					加 硫 特 性				加 硫 ゴ ム 物 性					
	組 成 VdF HFP TFE (重量%)	( $\eta$ ) ( $\text{ml/g}$ )	$M_n$ ( $\times 10^{-4}$ )	$M_w/M_n$	ムーニー 粘 度 ML <sub>1+10</sub> (121℃)	ヨウ素 含 量 (%)	最低粘度 ( $\text{kg}\cdot\text{cm}$ )	加 硫 度 ( $\text{kg}\cdot\text{cm}$ )	誘導時間 (min)	通 正 加硫時間 (min)	硬 さ JIS-A	100% 引 張 力 ( $\text{kgf}/\text{cm}^2$ )	引 張 強 さ ( $\text{kgf}/\text{cm}^2$ )	伸 び (%)	圧 縮 永久変 (%)
実施例 1	47.5 31.4 21.1	50	3.3	2.3	5	0.51	0.8	49.0	2.6	4.4	80	50	232	255	31
実施例 2	47.6 31.6 20.8	52	3.6	2.2	5	0.49	0.5	50.5	2.4	4.2	80	53	228	275	31
実施例 3	47.2 31.5 21.3	47	4.3	1.9	5	0.59	0.7	48.5	2.8	4.8	80	50	207	230	32
実施例 4	47.5 31.5 21.0	50	3.9	2.1	5	0.50	0.6	48.0	2.7	4.5	80	51	210	245	33
実施例 5	48.4 29.6 22.0	71	6.6	2.2	34	0.33	4.0	48.9	2.2	4.0	77	45	239	300	33
比較例 1	45.2 34.7 20.1	49	4.0	2.2	5	0.49	0.7	46.9	2.6	4.7	79	54	221	243	36
比較例 2	47.4 30.9 21.7	49	4.0	2.1	5	0.49	0.8	46.5	2.4	4.2	80	53	227	260	36
比較例 3	48.2 31.0 20.8	48	3.9	2.0	5	0.48	1.2	46.3	2.5	4.3	79	50	220	259	38
比較例 4	48.0 31.8 20.2	71	6.9	2.2	35	0.26	2.0	43.0	2.4	4.0	77	36	223	325	39

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
【部門区分】第3部門第3区分  
【発行日】平成6年(1994)8月16日

【公開番号】特開平3-247608  
【公開日】平成3年(1991)11月5日  
【年通号数】公開特許公報3-2477  
【出願番号】特願平2-42593  
【国際特許分類第5版】

C08F 214/22 MKM 9166-4J  
2/40 MCL 7442-4J

## 手続補正書

平成6年3月1日

特許庁長官 麻 生 渡 殿

### 1. 事件の表示

平成2年特許第42593号

### 2. 発明の名称

パーオキシド加硫可能な含フッ素エラストマーの製造方法

### 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(003) 旭化成工業株式会社

代表者 弓倉礼一

### 4. 代理人

東京都港区新橋2丁目2番2号川志橋・邦屋ビル8階

(7182) 弁理士 阿 形 明

電話(3591)9910番



### 5. 補正命令の日付 自 発

### 6. 補正により増加する請求項の数 0

### 7. 補正の対象 明細書の発明の詳細な説明の欄

### 8. 補正の内容

- (1) 明細書第5ページ第12行の「(特開平1-31952号公報)」を「(特開平1-319512号公報)」に訂正します。
- (2) 同第14ページ第3行の「短える」を「短くる」に訂正します。
- (3) 同第18ページ下から4行、第19ページ第13行及び第16行の「短縮剤」を「受融剤」に訂正します。
- (4) 同第20ページ第2行の「短縮剤」を「受融剤」に訂正します。
- (5) 同第21ページ第10～11行の「メチルエチルケトン溶液を、」を「の含フッ素エラストマーのメチルエチルケトン溶液を調製し、」に訂正します。
- (6) 同第24ページ第6行の「法令後、」を「放冷後、」に訂正します。
- (7) 同第24ページ第15行の「厚さ6±mm」を「厚さ6±1mm」に訂正します。
- (8) 同第28ページの第1表を別紙のとおり訂正します。

第 1 表

番号	重 合 条 件											封 果
	仕 込 み モノマー重量 VdF EFP TPE (g)	造膜モノマー 組 成 VdF EFP TPE(重量%)	重合温度 (℃)	重合 圧 力 (kg/cm <sup>2</sup> ・G)	仕 込 み 純 水 量 (g)	初期仕込み ハロゲン 含有溶剤 *3) C <sub>1</sub> (g)	触 媒 溶 液 IPP *1) B(g)	ハ ロ ゲ ン 含 有 溶 剤 C <sub>2</sub> (g) フロン113 86	ヨウ素 化 合 物 A (g)	重合時間 (hr)	重 量 比 $\frac{C_1+C_2}{A+B}$	
実 施 例	1	366 1,740 146	47.6 31.6 20.8	50	24.0 5,440	0	4.3		27.7	12.5	2.7	5,200
	2	330 1,680 137	47.6 31.6 20.8	50	24.0 5,440	0	4.3	0	27.7	17.0	0	5,100
	3	202 954 77	47.7 31.4 20.9	50	20.0 5,440	0	4.3	フロン141b *2) 86	27.7	21.5	2.7	3,900
	4	340 1,730 141	47.5 31.4 21.1	50	22.0 5,440	205	4.3	フロン113 86	27.7	13.0	9.1	4,900
	5	313 1,224 101	47.7 31.4 20.9	50	24.0 5,440	0	4.3	フロン141b 84	27.7	15.2	2.6	8,000
比 較 例	1	350 1,730 141	47.6 31.3 21.1	50	21.0 5,440	308	4.3	フロン113 86	27.7	12.5	12.3	4,700
	2	382 1,800 147	47.5 31.4 21.1	50	19.0 5,440	614	4.3	フロン113 86	27.7	11.5	21.9	3,000
	3	268 1,160 90	47.6 31.4 21.0	50	16.0 5,440	1,075	4.3	フロン113 77	27.7	22.5	36.0	5,300
	4	177 853 48	47.6 31.6 20.8	50	15.0 5,440	540	2.2	フロン113 42	13.9	44	38.1	5,600

注 \*1) IPP: ジイソプロピルパーオキシジカーボネート

\*2) フロン141b: 1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン

\*3) 全てフロン113を使用した。